

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53—40052

⑪Int. Cl. ²	識別記号	⑫日本分類	序内整理番号	⑬公開 昭和53年(1978)4月12日
B 29 C 1/04 //		25(5) A 01	6613—37	
B 28 B 7/38		25(7) C 0	7179—37	発明の数 1
B 29 D 27/04	10.1	25(5) H 511	6613—37	審査請求 未請求
B 29 H 5/00		20(3) B 0	6411—41	
C 09 K 3/00		22 C 4	6122—47	(全 7 頁)
		13(9) E 3	6575—4A	

④離型剤

②特 願 昭51—115177
②出 願 昭51(1976)9月24日
②發明者 副井種臣
豊中市新千里東町2丁目5番A
-3の401

⑦發明者 新庄正義
摂津市一津屋700番地
⑧出願人 ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田8番地新阪急ビル
⑨代理 人 弁理士 三枝英二 外1名

明細書

発明の名称 縮型剤

特許請求の範囲

① 一般式 $(R_f RO)_n PO(OH)_{3-n}$
(式中 R_f は炭素数4～20のバーフルオロアルキル基、 R は2個の有機基、 n は1～2の整数)で表わされるバーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩及びワックスを有機溶剤又は水性媒体中に溶解又は分散させたことを特徴とする離型剤。

② バーフルオロアルキル基含有りん酸エステルが一般式 $(R_f RO)_n PO(OH)_{3-n}$ (式中 R_f 及び n は上記と同じ、 R は $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m-1}$ 又は $-SO_2N(R')C_lH_{2l-1}$ で表わされる2個の有機基を示し、ここで Z は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、

COCH_3 、
CI 又は OR'' (R' は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 COCH_2H_5 、
又は $-CH_2COOH$ 若しくはその塩)、 n は0又は

1～4の整数、 R' は炭素数1～4のアルキル基、 l は1～4の整数を示す)で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項に記載の離型剤。

③ バーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩とワックスとの混合比が1：0.01～1：2 (重量比)の範囲である特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の離型剤。

発明の詳細な説明

本発明は離型剤、更に詳しくは合成樹脂又はゴム(以下合成樹脂といい、又それらの発泡体をも含む)等の高分子物質又はセメント、セラミック等の成形物製造の際に使用される離型剤に関する。

従来例えばシリコンオイル、鉱物油、パラフィ

ンワックス、脂肪酸誘導体、クリコール等の天然若しくは合成化合物や、タルク、マイカ等の無機物等が高分子物質やセメント、セラミック等の成型の際の離型剤として使用されている。一般にこれらの離型剤は被成型物が導入される以前に型に塗布され、離型寿命の短い場合には毎回導入前に塗布されるのが普通である。又ワックス類を有機溶剤に溶解させたり、水性媒体中に乳化分散させたものは、安価で離型面の接着性が良いため一般に離型剤として多量に使用されている。しかしこのものはシリコン系離型剤に比較して離型性が弱いため使用分野は限定され、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂の成型加工には使えない場合が多くなつた。

一方パーフルオロアルキル基を含有する化合物

が離型性を有することも知られており、本出願人は各種パーフルオロアルキル基を含有する化合物のうち炭素数4~20のパーフルオロアルキル基を含有するりん酸エステル及びその塩である或る種の化合物が優れた離型性を有することを見い出している(特開昭50-154351号)。しかしこのりん酸エステル化合物は離型面へうまく塗覆させるのが困難なことや価格が高いなどのため実用上問題があることがわかつた。

本発明者は試験研究した結果、上記のパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩と、ワックス系離型剤の有効成分であるワックスを有効成分とし、之等を有機溶剤又は水性媒体中に溶解又は分散させることにより、該有効成分をそれぞれ単独で用いる時よりも離型性をはじめ

とする種々の点で優れた離型剤を得ることに成功した。

即ち本発明は一般式 $(R_fRO)_nPO(OH)_{3-n}$ [式中 R_f は炭素数4~20のパーフルオロアルキル基、Rは2価の有機基、nは1~2の整数]で表わされるパーフルオロアルキル基含有りん酸エ斯特爾若しくはその塩及びワックスを有機溶剤又は水性媒体中に溶解又は分散させたことを特徴とする離型剤に係る。

本発明離型剤は従来のパーフルオロりん酸エステル系離型剤の欠点である成形品の離型面の接着性、塗料等の塗布性及び価格面のいずれをも改善することができると同時に、本発明の前記2種の有効成分が相乗的に機能してバランスのとれた離型性能を発揮する特徴を有している。本発明の離

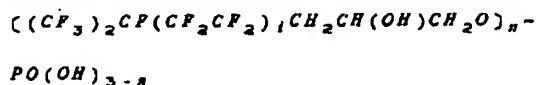
型剤を金型の離型面に塗布すると、塗膜の表面に低表面自由エネルギーを有するパーフルオロアルキル基が単分子膜状に配列して離型性を発揮することが確認されている。そのため本発明の離型剤はきわめて薄い塗膜で良好な離型性を示し、従つて一般に従来の離型剤を使用した時の金属表面の“べたつき感”がないという特長を有している。又本発明の組成物は物品の一時的な密着を防止するいわゆるアンチ・ブロッキング剤としても優れた性能を有している。

本発明で使用されるパーフルオロアルキル基含有りん酸エ斯特爾としては、りん酸(オルトリん酸、化学式 H_3PO_4 又は $PO(OH)_3$)の3つの水酸基の水素原子の1~2個が、炭素数4~20のパーフルオロアルキル基を一部に有する有機基で置

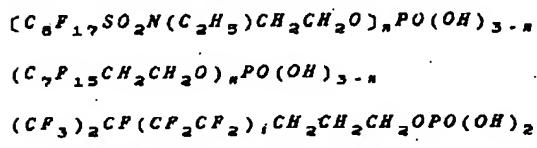
換された下記一般式の化合物を挙げることができ。 $(R_f RO)_n PO(OH)_{3-n}$ (式中 R_f は炭素数4~20のパーグルオロアルキル基、 n は1~2の整数、 R は $-CH_2 CH(Z) C_m H_{2m}$ 又は $-SO_2 N(R') C_l H_{2l-1}$ で表わされる2価の有機基を示し、ここで Z は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 Cl 又は OR' (R' は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 又は $-CH_2 COOH$ 若しくはその塩)、 m は0又は1~4の整数、 R' は炭素数1~4のアルキル基、 l は1~4の整数を示す)

斯かるパーグルオロアルキル基含有りん酸エスチルのうち特に好ましいものは、上記一般式において R_f が炭素数7~20のパーグルオロアルキル基で、 R がアルキレン基、置換基 Z として OH 及び $-OCOCH_3$ を有する $-CH_2 CH(Z) C_m H_{2m-1}$ 又は R' が CH_3 又は C_2H_5 である $-SO_2 N(R') C_l H_{2l-1}$

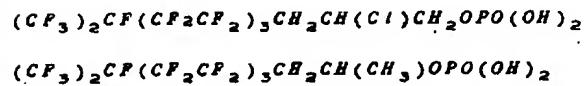
基であるパーグルオロアルキル基含有りん酸エスチル及びその塩である。塩の具体的例示としては例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等を挙げることができる。之等パーグルオロアルキル基含有りん酸エスチルの例を更に具体的に示すと以下のようなである。



i は1以上の整数



i は1以上の整数



本発明のパーグルオロアルキル基含有りん酸エスチル及びその塩は単独でも或いは2種以上併用しても使用することができる。

次に本発明で使用されるワックスとしては古くから使用されている動植物性ワックスの他、パラフィンワックス等の鉱物系又は合成ワックスも包含され、広義のワックス類である。斯かるワックスの具体例としては例えばカルナバワックス、カンデラワックス等の脂肪酸エステルよりなる植物系ワックス、ポリエチレンワックス、マイクロワックス、P.T.ワックス等の鉱物系ワックス、羊毛ワックス、蜜ロウ等の動物系ワックス等を挙げることができる。之等ワックスも単独で或いは2種以上混合して使用することができる。

本発明において上記パーグルオロアルキル基含有りん酸エスチル若しくはその塩とワックスとの混合比率は通常前者:後者の重量比で1:0.01~1:2、好ましくは1:0.05~1:1である。

又本発明においては必要に応じて、離型剤の安定性、ぬれ等を改善する目的でカチオン系、アニオン系、非イオン系等の各種の界面活性剤類を、また離型性、潤滑性を改善する目的でシリコン油、シリコンワックス、フツ素油、アルミニウム粉、鋼粉、雲母粉を加えても良い。

本発明では上記各種の化合物を有機溶剤又は水性媒体中に溶解又は分散させて離型剤を得る。用いられる有機溶剤としては例えばメタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、

メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラハイドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の炭化水素類、四塩化炭素、塩化メチレン、塩化エチレン、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、トリクロルエタン、トリクロロフルオロメタン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。之等有機溶剤は単独でも成り併用しても用いることができる。

本発明離型剤の調製方法の1例を以下に示す。先ず有機溶媒系の離型剤を得るときは、パーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩をトリクロロトリフルオロエタン、イソプロパ

ノール等に溶解させ、ワックスをトルエン、キシリレン等に溶解させ、両溶液を混合するだけでよい。又水性系の離型剤を得るには、ワックスをカチオン系、アニオン系、非イオン系等の界面活性剤を用いて水中に乳化分散させておき、その中へイソプロパノール、アセトン等の助溶剤を用いて水溶化したパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩を添加するのがよい。

本発明の離型剤を型に適用する場合の該離型剤の濃度は、パーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩とワックスの媒体中ににおける総和として一般に0.1～50重量%とするのが良いが、離型剤の使用目的によつては、例えば1回の離型だけを目的とする場合は通常0.1重量%以下でも十分であり、一度の離型剤塗布により特

に長期間の寿命を要求する場合には、通常0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%とするのが適当である。

本発明において離型の対象となる成型物の原材料としては、例えばポリウレタン、クロロブレンゴム、ポリカーボネート、弾性ゴム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂若しくは合成ゴム、適宜の天然樹脂若しくは天然ゴム等が挙げられる。

本発明離型剤を型に塗布するには通常公知の方法を用いればよく、例えば離型剤を型に浸漬、吹付、刷毛塗り等により、或いは布に浸み込ませて塗りつけることにより塗布して、媒体を蒸発除去すればよい。成型対象物によつては、媒体の蒸発をしなくともよいことがあるが、ウレタン樹脂の

成型などでは、完全に蒸発除去しなければならない。

次に本発明の実施例を挙げる。以下単に部又は%とある場合、それぞれ重量部又は重量%を表わすものとする。

実施例 1

本発明離型剤によるウレタンフォームの発泡成型における離型性試験を示す。結果を第1表に示す。離型剤の調製方法及び離型試験方法を次に示す。

〔離型剤原液の調製〕

下記A、B及びC液をそれぞれ第1表に示した割合で第1表記載の添加物及び溶剤と混合して離型剤を調製する。

(4枚)

350°C. (5)

フッ素油: $C_6(CF_3)_2CF(Cl)_2CH_2OPO(OH)_2$ (沸点 203°C)

フッ化カーボン: カーボンモノフルオライド粉末

PTFE粉末: ポリテトラフルオロエチレン粉末

(ダイキン工業㈱「ルブロックL-2」)

(離型試験)

上記の様にして得られる各離型剤を用いて、ウレタンフォームの成型における離型試験を行なつた。離型試験結果を同様第1表に示す。なおウレタンフォームの離型試験方法は次の通りである。

1 試験用硬質ウレタンフォームの組成

(1) 液

$PPG-SU-450L$	100部
(三井東圧製ポリオール)	
CCl_3F (発泡剤)	4.4部
トリエチレンジアミン	0.3部

OB
 $(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_iCH_2CH_2OPO(OH)_2$
 (ただし $i = 3, 4, 5, 6$ の重量混合比が
 5:3:2:1の混合物) の 10%、
 1,1,2-トリフルオロトリクロロエタン溶液

(B液)

$(C_6F_{17}SO_2N(C_2H_5)_2CH_2CH_2O)_nPO(OH)_{3-n}$
 (ただし $n = 1, 2$ の重量混合比が 2:1 の混
 物) の 10%、1,1,2-トリフルオロトリク
 ロエタン溶液

(C液)

カルナバワックスの 10%トルエン溶液

尚第1表における添加物の欄の物質はそれぞれ
 次のとおりである。

シリコン油: 「トーレシリコン SH-200」
 (トーレシリコン錠のジメチルシロキサン、

N,N -ジメチルエタノールアミン	1.5部
L-5320 (日本ユニカー製整油剤)	1.5部

(2) 液

4,4-ジエニルスタンジイソシアート	115.4部
--------------------	--------

2 試験条件

アルミ板上に離型剤を刷毛塗りし風乾する。次
 いで上記(1)及び(2)液を混合し、直ちに上記アルミ
 板上へ傾斜し 25°C 室温下に発泡硬化させる。1
 時間放置後離型性能を手感にて次の規準により判
 定する。

離型性能判定規準

5: アルミ板を傾斜するだけで取れる

4: 手で殆ど力を加えずに取れる

3: 手で力を入れればとれる

2: 手で取ろうとしたとき、アルミ板と接し
 た面の一部が接着、破壊する1: 手で取ろうとしたとき、アルミ板と接し
 た面の殆ど全面が破壊する

離型寿命は離型剤を1回塗布後、更に塗布を行
 なわずに離型性が悪化するまで行なう。即ち上記
 判定規準で3以上の場合は離型剤を塗布せずに成
 型を繰り返し、2以下になつた1つ前の成型回数
 を離型寿命とする。離型性は離型寿命に近いとこ
 ろで急激に低下し、その点までは殆ど同じ離型性
 を示す。表の離型性の値はこうして測定したとき
 もつとも多數回表われた離型性の判定値である。

第 1 表

実験番号	りん酸エステル A 液 (部)	ワック溶液 B 液 (部)	C 液 (部)	添加物		溶剂		試験結果	
				種類 量 (部)	種類 量 (部)	種類 量 (部)	離型性能	寿命 (回)	
実 験 例	1	10	-	90	-	-	-	5	8
	2	-	10	90	-	-	-	5	6
	3	20	-	70	シリコ ン油	1	トルエン	9	5 10
	4	-	20	70	"	1	"	9	5 7
	5	10	-	20	"	1	$C_2P_3Cl_3$	69	5 3
	6	20	-	70	PTFE 微粉末	5	トルエン	5	5 9
	7	20	-	70	フジ漆 油	1	"	9	5 10
	8	20	-	70	アクリ ル酸	5	"	5	5 9
比 較 例	1	10	-	-	-	-	$C_2P_3Cl_3$	90	5 2
	2	-	10	-	-	-	"	"	5 2
	3	-	-	100	-	-	-	-	4 1
	4	-	-	10	-	-	トルエン	90	2 0

〔 C 液 〕 マイクロワックスを下記化合物と混合し乳化した液

マイクロワックス(融点 87°C) 20部

 $C_{16}H_{37}CO_2(CH_2CH_2O)_{15}H$ 4部
(界面活性剤) $C_{16}H_{37}N<(CH_2CH_2O)_1H$ (向左) 2部
 $(CH_2CH_2O)_1H$ (向右)

水	73.65部
冰酇酸	0.35部
	100部

以上の混合のしかたはマイクロワックスと界面活性剤を加熱混合しながら温水を加えゆづくり搅拌し、ある程度冷却してから冰酇酸を加えエマルジョンを作る。

なお、第2表中添加物の欄の物質はそれぞれ実施例1で使用したものと同一である。

〔離型試験〕

実施例 2

本発明離型剤によるエボキシ樹脂の成型における離型性試験を行なつた。結果を第2表に示す。

離型剤の調製方法及び離型試験方法は次の通りである。

〔離型剤原液の調製〕

下記 A 液、B 液及び C 液をそれぞれ第2表に示した割合で第2表に示した溶剤及び添加物と混合して離型剤を調製する。

〔 A 液 〕 $(C_7P_{15}CH_2CH_2O)PO(OH_4)_2$ 10部を
イソプロパノール 10部に溶解させ
次いで水 80部で希釈した水溶液。

〔 B 液 〕 $(CP_3)_2CP(CP_2CP_2)_3CH_2CH(CH_3)OPO$
 $(OH_4)_2$ 10部をアセトン 10部に
溶解させ次いで水 80部で希釈した
水溶液。

上記の様にして得られる各離型剤を用いてエボキシ樹脂の離型試験を行なつた。離型試験結果を同様第2表に示す。尚離型試験方法は次の通りである。

1 試験用エボキシ樹脂の組成

エピコート 828(シエル化学製) 100部

トリエチレンテトラミン 10部

2 金型及び成型条件

鋼金型へ各離型剤を刷毛塗りし風乾する。金型は寸法が直径 40mm、厚さ 2mm の龜みを有する円板成型用で、中央部に硬化後成形品を取り出しやすくするためのピンを立てておく。上記エボキシ樹脂組成をよく混合して金型に注入し、常温で 2 時間放置後、100°C で 1 時間加熱して硬化させた後、ピンを引張つて成形物(円板)を金型から

第 2 表

取出し、そのときの手感で離型性能を下記基準で
判定する。

離型性判定基準

- 5 沿ど力を加えなくても成型物が型から取れる。
- 4 軽い力を加えれば取れる。
- 3 少し力を加えれば取れる。
- 2 力を加えても取れにくい。
- 1 成型物が金型に接着してしまつて、力を加えても全く取れない。

実 験 番 号	りん酸エチル		ワツクス エマルジョン C液 (部)	離化物		試験結果		
	A液 (部)	B液 (部)		種類	量 (部)	水 (部)	離 型 能 力	持 命 回
実 施 例	1	10	-	40	-	-	50	5 4
	2	-	10	40	-	-	50	5 4
	3	20	-	30	シリコン油	1	49	5 8
	4	20	-	30	フッ素油	1	49	5 8
	5	20	-	30	PTFE 微粉末	5	45	5 6
	6	20	-	30	フッ化カーボン	5	45	5 6
	7	20	-	30	-	-	50	5 5
	8	-	20	5	-	-	75	5 5
比 較 例	1	10	-	-	-	-	90	4 2
	2	-	10	-	-	-	90	5 2
	3	-	-	50	-	-	50	4 1
	4	-	-	5	-	-	95	2 0

(以上)

代理人弁理士三枝英二